

PCT/JP2004/010754

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

22. 7. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 2 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 0 0 5 2 8
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 0 0 5 2 8]

出 願 人
Applicant(s): 協和発酵ケミカル株式会社

REC'D 10 SEP 2004

WIPO

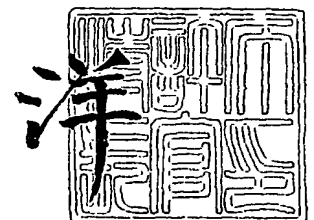
PC

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)


2 0 0 4 年 8 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 7 6 3 4 5



【書類名】 特許願
【整理番号】 H15-140YT3
【提出日】 平成15年 7月23日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 47/19
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社
 四日市研究所内
 【氏名】 小西 眞一
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社
 四日市研究所内
 【氏名】 中山 真吾
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社
 四日市研究所内
 【氏名】 磯貝 幸宏
【発明者】
 【住所又は居所】 三重県四日市市大協町二丁目 3 番地 協和油化株式会社
 四日市研究所内
 【氏名】 吉元 特行
【特許出願人】
 【識別番号】 000162607
 【氏名又は名称】 協和油化株式会社
 【代表者】 張 將司
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008419
 【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 α, α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの製造方法

【特許請求の範囲】

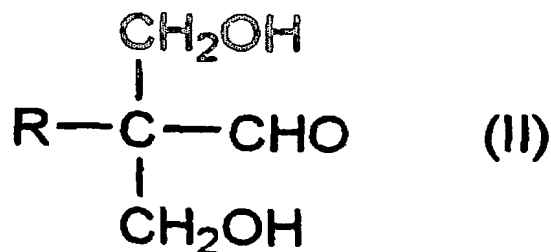
【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】



(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す) で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (I I)

【化 2】



(式中、Rは、前記と同義である) で表される α, α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの製造方法。

【請求項 2】 一般式 (I) で表されるアルデヒド 1 モルに対して、ホルムアルデヒドを 0.3 ~ 1.7 モルの範囲で使用する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 塩基性触媒 1 モルに対して、相間移動触媒を 0.0001 ~ 1.0 モルの範囲で使用する請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活

性剤である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

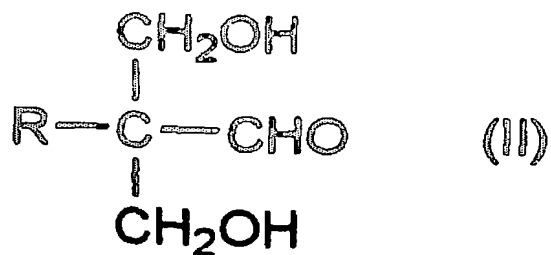
【請求項 5】 一般式 (I)

【化 3】



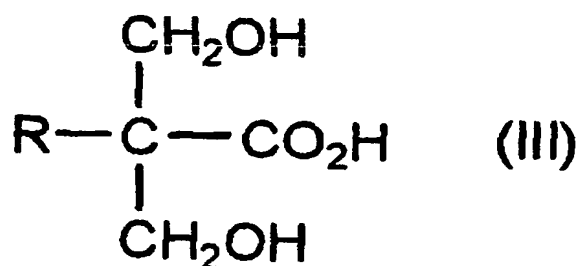
(式中、R は、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す) で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させて、一般式 (I I)

【化 4】



(式中、R は、前記と同義である) で表される α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナルを得、次いで得られた α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナルを酸化することを特徴とする、一般式 (I I I)

【化5】



(式中、Rは、前記と同義である)で表される α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸の製造方法。

【請求項6】 一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して、ホルムアルデヒドを0.3～1.7モルの範囲で使用する請求項5記載の製造方法。

【請求項7】 塩基性触媒1モルに対して、相間移動触媒を0.0001～10モルの範囲で使用する請求項5または6に記載の製造方法。

【請求項8】 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である請求項5～7のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の高分子材料の原料として有用な α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸およびその中間原料である α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの効率的な製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの製造方法としては、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒の存在下に反応させる方法が知られている。上記製造方法において、塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、

炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩等、第三級アミン類、あるいは塩基性イオン交換体等の固体塩基触媒が使用されている（例えば、特許文献1、2、3、4および5参照）。

【0003】

α ， α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの製造において、一般的に脂肪族アルデヒドの量に対するホルムアルデヒドの量が化学量論量以下、即ち、脂肪族アルデヒド1モルに対してホルムアルデヒド2モル以下の条件では、 α ， α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールの収率が低い。このため、脂肪族アルデヒド1モルに対してホルムアルデヒドの使用量を2モル以上とする例が提案されている（例えば、特許文献6および7参照）。しかしながら、上記特許公報記載の方法は、反応終了後、ホルムアルデヒドの残存が著しく、系内に過剰に残存したホルムアルデヒドの分離、回収等の煩雑な操作が必要となり、経済的に有利な方法とはいえない。また、ホルムアルデヒドを除去しないまま反応生成物を、酸化、水素化等の工程に付す場合、過剰の反応剤を必要とするほか、製品の精製段階での負荷が高くなるという欠点がある。

【0004】

一方、ホルムアルデヒドの量を脂肪族アルデヒドの量に対して化学量論量付近で使用した例も提案されている（例えば、特許文献8参照）。しかしながら、上記特許公報記載の実施例においてもホルムアルデヒドの転化率は90%を下回っており、これの除去工程が必要である、または除去を行わなかった場合は、精製工程等での負荷が高くなるという欠点がある。

【0005】

以上より、ホルムアルデヒドの転化率を向上させ、効率よく α ， α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを製造する方法が求められている。

【0006】

【特許文献1】

特公昭52-20965号公報

【0007】

【特許文献2】

特開昭62-263141号公報

【0008】

【特許文献3】

特公平4-55181号公報

【0009】

【特許文献4】

米国特許第3,312,736号明細書

【0010】

【特許文献5】

西独国特許第2,507,461号明細書

【0011】

【特許文献6】

特開昭54-135717号公報

【0012】

【特許文献7】

特公平4-55181号公報

【0013】

【特許文献8】

特開平11-209323号公報

【0014】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、脂肪族アルデヒド等のアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応において、ホルムアルデヒドの転化率を向上させ、効率よく α , α -ビス(ヒドロキシメチル) アルカナールを製造する方法を提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の(1)～(8)を提供する。

(1) 一般式(I)

【0016】

【化6】

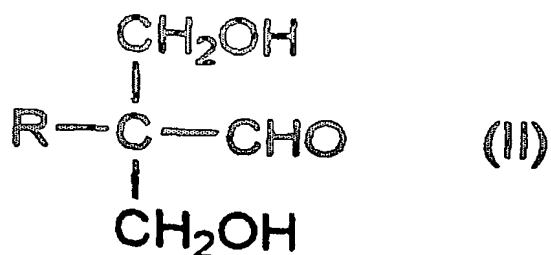


【0017】

(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す) で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (I I)

【0018】

【化7】



【0019】

(式中、Rは、前記と同義である) で表される α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナールの製造方法。

(2) 一般式 (I) で表されるアルデヒド1モルに対して、ホルムアルデヒドを0.3~1.7モルの範囲で使用する (1) 記載の製造方法。

(3) 塩基性触媒1モルに対して、相間移動触媒を0.0001~10モルの範囲で使用する (1) または (2) に記載の製造方法。

(4) 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である (1) ~ (3) のいずれかに記載の製造方法。

(5) 一般式 (I)

【0020】

【化8】

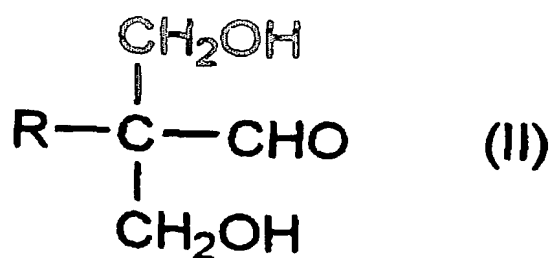


【0021】

(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す) で表されるアルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させて、一般式 (II)

【0022】

【化9】

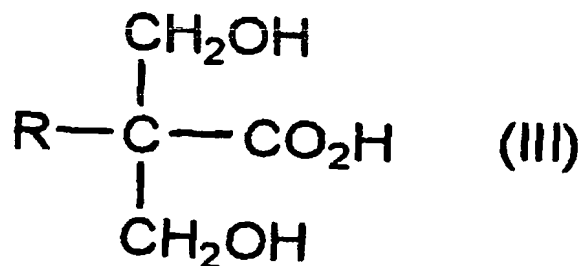


【0023】

(式中、Rは、前記と同義である) で表される α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナルを得、次いで得られた α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナルを酸化することを特徴とする、一般式 (III)

【0024】

【化10】



【0025】

(式中、Rは、前記と同義である)で表される α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸の製造方法。

(6) 一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して、ホルムアルデヒドを0.3~1.7モルの範囲で使用する(5)記載の製造方法。

(7) 塩基性触媒1モルに対して、相間移動触媒を0.0001~10モルの範囲で使用する(5)または(6)に記載の製造方法。

(8) 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である(5)~(7)のいずれかに記載の製造方法。


【0026】

以下、一般式(II)で表される α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナルを単に、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナル、一般式(III)で表される α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸を単に、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸と表現することもある。

【0027】

【発明の実施の形態】

一般式中の各基の定義において、アルキルとしては、例えば、直鎖または分岐状の炭素数1~18のアルキルが挙げられ、具体的には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、オク



タデシル等が挙げられ、中でも炭素数1～6のアルキルが好ましく、さらにはエチルがより好ましい。シクロアルキルとしては、例えば、炭素数3～8のシクロアルキルが挙げられ、具体的には、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等が挙げられる。アリールとしては、例えば、フェニル、ナフチル、アントリル等が挙げられる。

【0028】

ホルムアルデヒドとしては、水溶液の形態のものを使用するのが好ましく、中でもその濃度が5～60重量%の水溶液を使用するのが好ましく、さらに30～55重量%の水溶液がより好ましい。また、ホルムアルデヒドの使用量は、一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して、好ましくは0.3～1.7モル、より好ましくは0.6～1.5モル、さらに好ましくは0.9～1.3モルである。

【0029】

塩基性触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の塩基性無機化合物、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の塩基性有機化合物、塩基性イオン交換体等の固体塩基触媒等が挙げられる。

塩基性触媒の使用量は、一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して、好ましくは0.001～0.3モル、より好ましくは0.01～0.2モルである。

【0030】

相間移動触媒としては、オニウム塩、クラウンエーテル類、界面活性剤等が挙げられる。

オニウム塩としては、例えば、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩等が挙げられ、中でも、アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が好ましい。

アンモニウム塩としては、具体的には、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロミド、セチルジメチルエチルアンモニウムブロミド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド、セチルトリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

【0031】

ホスホニウム塩としては、具体的には、テトラブチルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミド等が挙げられる。

アルソニウム塩としては、具体的には、テトラフェニルアルソニウムクロリド等が挙げられる。

クラウンエーテル類としては、例えば、ジベンゾー18-クラウン-6、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6、18-クラウン-6、15-クラウン-5等が挙げられる。

界面活性剤としては、陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、両性イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、調合界面活性剤等が挙げられ、中でも、陰イオン界面活性剤が好ましい。

【0032】

陰イオン界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等が挙げられ、具体的には、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸リチウム、3,5-ジヨードサリチル酸リチウム、ドデシル硫酸トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン、コール酸ナトリウム、N-ラウロイルサルコシン、N-ドデカノイルサルコシン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0033】

両性イオン界面活性剤としては、ベタイン、アミノカルボン酸、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、例えば、エーテル型、エーテルエステル型、エステル型、含窒素型等が挙げられる。その他、フッ素系界面活性剤、反応性界面活性剤、高分子凝集剤、浮遊選鉱剤等も使用することができる。

【0034】

これらの相間移動触媒は、単独で、または2種類以上、混合して使用してもよい。

相間移動触媒の使用量は、一般式(I)で表されるアルデヒド1モルに対して、好ましくは0.0001~0.1モル、より好ましくは0.001~0.01モルである。

【0035】

相間移動触媒の使用量は、塩基性触媒 1 モルに対して、好ましくは 0.0001～10 モル、より好ましくは 0.001～1 モル、さらに好ましくは 0.01～0.5 モルである。

反応温度は、好ましくは 10～100℃、より好ましくは 30～80℃、さらに好ましくは 40～70℃である。反応時間は、特に限定されないが、好ましくは 10 分間～12 時間、より好ましくは 20 分間～8 時間、さらに好ましくは 30 分間～5 時間である。

【0036】

反応は、溶媒の存在下で実施してもよい。溶媒としては、反応に不活性なものであれば、特に限定されないが、例えば、水、メタノール、エタノール等が挙げられる。

反応終了後、必要に応じて、反応液を抽出、蒸留等に付すことにより、 α , α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを精製することができる。


【0037】

また、得られた α , α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールは、例えば、酸化または還元することにより、 α , α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカン酸またはトリメチロールアルカンに変換することができる。

得られた α , α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを酸化して α , α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカン酸を製造する方法としては、例えば、過酸化水素により酸化する方法（米国特許第 3,312,736 号）、セリウム、チタン、ジルコニウム等の触媒存在下に過酸化水素により酸化する方法（特公平 7-45430 号公報）、過イソ酪酸により酸化する方法〔有機合成化学協会誌, 36 巻, p. 1095 (1978 年)〕、空気または酸素により酸化する方法（特開平 11-100349 号公報）等が挙げられる。

【0038】

例えば、 α , α -ビス（ヒドロキシメチル）アルカナールを空気または酸素により酸化する方法においては、反応溶媒を用いるのが好ましい。反応溶媒としては、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル、メタノール、エタノール、 n -



プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン、水等が挙げられる。反応温度は、40～100℃であるのが好ましい。また、反応溶液中の α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの濃度は、50重量%以下であるのが好ましい。

【0039】

空気または酸素は、 α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールの酸化に必要な理論量以上用いることが好ましい。

酸化反応終了後、例えば、得られた反応溶液を濃縮し、酢酸エチル等の酢酸エステルやアセトン等のケトンを溶媒として、得られたビス(ヒドロキシメチル)カルボン酸を結晶化させ、目的物を取得することができる。

【0040】

α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを還元してトリメチロールアルカンを製造する方法としては、Cu、Ni、Pd、Pt等の触媒存在下、還元する方法等が挙げられる。

α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールおよび α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカン酸は、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂等の高分子材料の原料として有用である。

【0041】

本発明の製造方法は、高効率・高選択的に α , α -ビス(ヒドロキシメチル)アルカナールを得ることができ、かつ、ホルムアルデヒドの転化率が高く、反応後のホルムアルデヒドの残存が少ないため、ホルムアルデヒドの除去を行わずに、さらに酸化、還元等に付した場合であっても、最終製品の精製工程での負荷が低減できるため、工業的な利用価値が高い。

【0042】

【実施例】

実施例1

還流冷却器を備えた300mL丸底フラスコにn-ブチルアルデヒド72.1g(1mol)を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド81.2g(1mol)

)、20%炭酸ナトリウム水溶液10.6g (0.02mol) およびドデシル硫酸ナトリウム0.58g (0.002mol) を添加後、内温60℃で1時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒドの転化率は97.5%、ホルムアルデヒド基準の α , α -ビス (ヒドロキシメチル) ブタナールの収率は67.2%であった。また、*n*-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は13.2%であった。

【0043】

実施例2

還流冷却器を備えた300mL丸底フラスコに*n*-ブチルアルデヒド72.1g (1mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド97.4g (1.2mol)、20%炭酸ナトリウム水溶液13.2g (0.025mol) およびドデシル硫酸ナトリウム0.58g (0.002mol) を添加後、内温60℃で3時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒドの転化率は92.6%、ホルムアルデヒド基準の α , α -ビス (ヒドロキシメチル) ブタナール収率は70.0%であった。また、*n*-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は10.1%であった。

【0044】

実施例3

還流冷却器を備えた300mL丸底フラスコに*n*-ブチルアルデヒド72.1g (1mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド81.2g (1mol)、20%炭酸ナトリウム水溶液10.6g (0.02mol) およびテトラブチルホスホニウムブロミド0.68g (0.002mol) を添加後、内温60℃で1時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒドの転化率は96.2%、ホルムアルデヒド基準の α , α -ビス (ヒドロキシメチル) ブタナール収率は67.8%であった。また、*n*-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は13.0%であった。

【0045】

比較例1

還流冷却器を備えた300mL丸底フラスコに*n*-ブチルアルデヒド72.1

g (1 mol) を仕込み、これに37%ホルムアルデヒド97.4 g (1.2 mol) および20%炭酸ナトリウム水溶液13.2 g (0.025 mol) を添加後、内温60℃で3時間反応を実施した。このときのホルムアルデヒド転化率は84.4%、ホルムアルデヒド基準の α , α -ビス (ヒドロキシメチル) ブタナール収率は57.1%であった。また、n-ブチルアルデヒド基準の2-エチルアクロレイン収率は13.1%であった。

【0046】

実施例1～3および比較例1の実験結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
n-ブチルアルデヒド 仕込み量 (mol)	1	1	1	1
ホルムアルデヒド 仕込み量 (mol)	1	1.2	1	1.2
塩基性触媒 (仕込み量mol)	炭酸ナトリウム (0.02)	炭酸ナトリウム (0.025)	炭酸ナトリウム (0.02)	炭酸ナトリウム (0.025)
相間移動触媒 (仕込み量mol)	ドデシル硫酸ナトリウム (0.002)	ドデシル硫酸ナトリウム (0.002)	テトラブチルホスホニウム ブロミド (0.002)	使用せず
ホルムアルデヒド 転化率 (%)	97.5	92.6	96.2	84.4
α , α -ビス (ヒドロキシメチル) ブタナール収率 (%) (ホルムアルデヒド基準)	67.2	70.0	67.8	57.1
2-エチルアクロレイン収率 (%) (n-ブチルアルデヒド基準)	13.2	10.1	13.0	13.1

【0048】

表1より、実施例1～3の方法は、比較例1の方法と比較して、ホルムアルデヒドの転化率および目的物の収率の点で優れていることがわかる。


【0049】

【発明の効果】

本発明により、脂肪族アルデヒド等のアルデヒドとホルムアルデヒドとの反応において、ホルムアルデヒドの転化率を向上させ、効率よく α , α -ビス (ヒド



ロキシメチル) アルカナールを製造する方法を提供することができる。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとの反応において、ホルムアルデヒドの転化率を向上させ、効率よく α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナールを製造する方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明は、以下の (1)、(2) 等を提供する。

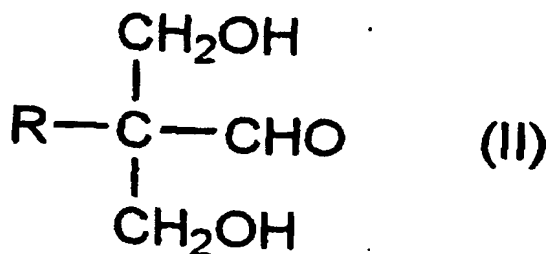
(1) 一般式 (I)

【化 1 1】



(式中、Rは、アルキル、シクロアルキルまたはアリールを表す) で表される脂肪族アルデヒドとホルムアルデヒドとを、塩基性触媒および相間移動触媒の存在下で反応させることを特徴とする、一般式 (I I)

【化 1 2】



(式中、Rは、前記と同義である) で表される α , α -ビス (ヒドロキシメチル) アルカナールの製造方法。

(2) 相間移動触媒がオニウム塩、クラウンエーテル類または界面活性剤である (1) に記載の製造方法。

【選択図】 なし



特願 2003-200528

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000162607]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町1丁目6番1号

氏 名

協和油化株式会社

2. 変更年月日

2004年 5月 28日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都中央区日本橋室町三丁目2番15号

氏 名

協和発酵ケミカル株式会社